

ЗОНАЛЬНЫЕ ОЛИВИНЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ БРОНЗОВОГО ВЕКА: ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, РАМАНОВСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ

Анкушев М.Н.¹, Панкрушина Е.А.², Блинов И.А.¹

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, ankushev_maksim@mail.ru

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Введение

Изучение минералого-геохимических особенностей древних металлургических шлаков позволяет ответить на вопрос происхождения исходного рудного протолита и особенностей металлургического процесса в бронзовом веке. Минералогический аспект работы заключается в исследовании структуры, морфологии и геохимических особенностей новообразованных минералов шлаков как аналогов изверженных и пирогенных пород. Основным минералом шлаков бронзового века на Южном Урале является оливин, морфология и геохимические особенности которого уже были изучены ранее [Анкушев и др., 2018a], однако структурные свойства и особенности кристаллизации из расплава пока полностью не ясны.

В предыдущей работе [Анкушев и др., 2018b], было определено, что изоморфная смесимость Fe-Mg в оливинах влияет на положение и ширину самых интенсивных линий рамановского спектра минерала около 815 и 840 см⁻¹, а также выявлена зона, по составу отвечающая фаялиту, но не обладающая рамановским спектром оливина.

Основной целью настоящей работы стало изучение характера зональности кристаллов оливина древних металлургических шлаков по данным рамановского рассеяния. В задачи работы входило: изучение химического состава различных зон в кристаллах оливина по данным СЭМ, картирование зонального кристалла оливина в спектре рамановского рассеяния.

Методы исследования

Состав оливина определялся на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с ЭДС Oxford Instruments X-act, ИМин УрО РАН, аналитик Блинов И.А. Формулы оливина рассчитывались анионным методом на 4 атома О.

Рамановская спектроскопия и картирование проводились на спектрометре LabRam HR 800 Evolution, в ЦКП «Геоаналитик», г. Екатеринбург, аналитик Панкрушина Е.А. Источник первичного излучения – Ar лазер с длиной волны возбуждения 514 нм. Мощность лазера за объективом ~3 мВт. Объектив – M Plan N 100X (NA=0.9). Дифракционная решетка 1800 штрихов/мм.

Минералогические особенности и рамановское рассеяние зонального оливина

Для исследований был выбран фрагмент хромитсодержащего металлургического шлака с хорошо изученного поселения бронзового века Каменный Амбар [Multidisciplinary..., 2013]. Образец был приурочен к культурному слою, соответствующему синташтинской культуре. Во фрагментах хромитсодержащих шлаков оливин образует крупные, идиоморфные, зачастую зональные кристаллы.

Хромитсодержащие металлургические шлаки с поселения Каменный Амбар представлены фрагментами с порфировидной структурой, основную массу составляют новообразованные кристаллы оливина, магнетит и стекло, иногда встречаются включения металлической меди, реликтовые минералы пред-

Таблица 1. Состав зонального оливина из металлургического шлака поселения бронзового века Каменный Амбар (образец 3214-718)

№ п/п	Место анализа	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Кристаллохим. формула	Минералы, %
1	Центр	30.34	63.5	6.16	–	(Fe _{1.73} Mg _{0.3}) _{2.03} Si _{0.98} O ₄	Fa _{85.26} Fo _{14.74}
2	Центр	30.38	61.32	8.30	–	(Fe _{1.65} Mg _{0.4}) _{2.05} Si _{0.98} O ₄	Fa _{80.57} Fo _{19.43}
3	Центр	31.36	62.61	5.08	0.29	(Fe _{1.7} Mg _{0.25} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{86.92} Fo _{12.57} La _{0.52}
4	Переходная зона	31.00	64.76	3.96	0.28	(Fe _{1.77} Mg _{0.19} Ca _{0.01}) _{1.97} Si _{1.01} O ₄	Fa _{89.73} Fo _{9.78} La _{0.50}
5	Переходная зона	31.31	64.51	3.90	0.29	(Fe _{1.76} Mg _{0.19} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{89.81} Fo _{9.68} La _{0.52}
6	Кайма	30.69	67.69	1.30	0.33	(Fe _{1.88} Mg _{0.06} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{96.11} Fo _{3.29} La _{0.60}
7	Кайма	30.60	67.01	1.42	0.41	(Fe _{1.87} Mg _{0.07} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{95.64} Fo _{3.61} La _{0.75}

Примечание: анализы СЭМ выполнены на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с ЭДС Oxford Instruments X-act (аналитик И. А. Блинов), прочерк – не обнаружено.

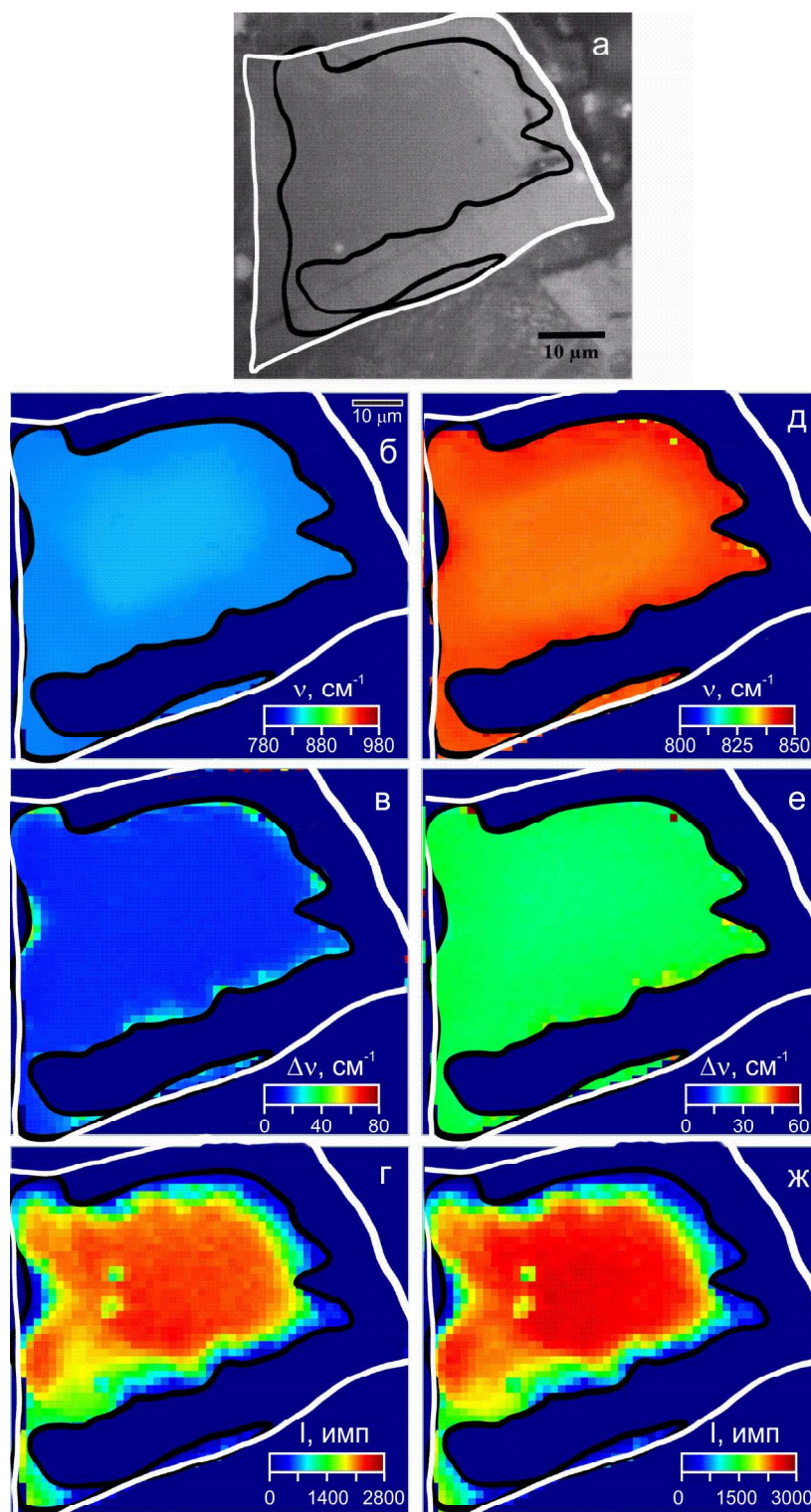


Рис. 1. Зональное зерно оливина обр.3260г/718: оптическое изображение (а), 2D карты распределения спектральных параметров рамановских мод оливина около 815 (б, в, г) и 840 (д, е, ж) см^{-1} (положения б, д; ширины в, е; интенсивности г, ж)

ставлены серпентином и хромшпинелидами. Соотношение оливина к стеклу примерно 4:1.

Оливин образует призматические идиоморфные зёрна, часто с хорошо выраженной зональностью (рис. 1) и скелетные кристаллы. В отражённом свете по периферии зёрен видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по

сравнению с центральными частями. Минерал представлен фаялитом (табл. 1.), однако в центральных частях кристаллов может увеличиваться количество форстеритового минала, иногда переходя в форстерит [Анкушев и др., 2018а].

Полное колебательное представление оливина выглядит следующим образом: $\Gamma = 11A_g + 11B_{1g} + 7B_{2g} + 7B_g +$

$+10A_u + 9B_{1u} + 13B_{2u} + 13B_{3u}$ (где индекс u – соответствует ИК-активным колебаниям, g – раман-активным колебаниям) [Kolesov et al., 1996]. Для крайних членов ряда оливина – фаялита и форстерита – положения колебательных мод в спектре рамановского рассеяния несколько отличны [см. например Kolesov et al., 1996]. Для диапазона до 350 см^{-1} характерны решеточные колебания оливина. Мода порядка 416 см^{-1} в форстерите и 370 см^{-1} в фаялите характеризуют несимметричное деформационное колебание SiO_4 (ν_4). Диапазон $500 - 650\text{ см}^{-1}$ характеризуют симметричные деформационные колебания тетраэдра SiO_4 (ν_4), а мода около 824 см^{-1} в форстерите и около 815 см^{-1} в фаялите соответствует симметричному валентному колебанию тетраэдра SiO_4 (ν_1). Наконец, диапазон порядка $830 - 1000\text{ см}^{-1}$ отвечает несимметричным валентным колебаниям SiO_4 (ν_1) [Kolesov et al., 1996].

Колебательная мода $\sim 815\text{ см}^{-1}$

Центральная часть и часть периферийной зоны характеризуются положением моды около 815 см^{-1} , значения распределены практически равномерно. Промежуточная зона характеризуется отсутствием данной моды. Ширина пика в центральной и периферийной зоне стабильна и составляет около $10-15\text{ см}^{-1}$. По мере приближения к промежуточной зоне ширина пика вырастает до 25 см^{-1} . В центре промежуточной зоны пик не фиксируется, и его ширина приравняется к нулю. Наибольшую интенсивность ($2800-2400$ имп.) данная колебательная мода по зерну проявляет в центральной части, с наибольшим содержанием форстеритового минала. По мере приближения к границам кристалла интенсивность плавно снижается, доходя до нуля в зоне «провала» промежуточной зоны. На периферии кристалла интенсивность составляет $500-1000$ имп.

Колебательная мода $\sim 840\text{ см}^{-1}$

Центральная зона характеризуется небольшой неравномерностью по положению моды, от 840 до 845 см^{-1} . В промежуточной зоне наблюдается отсутствие данной моды. В периферийной зоне (где мода опять появляется) значения моды находятся в пределах 840 см^{-1} . Ширина пика в центральной и периферийной частях постоянна и составляет порядка 35 см^{-1} . По мере приближения к промежуточной зоне ширина пика приближается к 40 см^{-1} , затем фиксируется «провал» с отсутствием моды. Интенсивность имеет максимальные значения $3000-2800$ имп. в центре кристалла, постепенно снижаясь по удалению от него до значений $400-600$, сходя к нулю в середине промежуточной зоны. В периферийной зоне значения интенсивности составляют $600-1000$ имп.

Выводы

В результате картирования зонального оливина в спектре рамановского рассеяния установлены 3 зоны кристалла: центральная, промежуточная и периферийная. Центральная зона формировалась относительно продолжительное время и характеризуется повышенным содержанием форстеритового минала, соответственно характерные пики спектра рамановского рассеяния оливина в ней выражены наиболее ярко и имеют высокую интенсивность. Наиболее интересной является зона «провала» в промежуточной зоне, где не фиксируются характерные для оливина пики. Вероятно появление такой зоны связано с остыванием расплава и кристаллизацией его в стеклоподобную фазу, которая тем не менее является «составной частью» кристалла. В тонкой периферийной зоне присутствуют характерные для оливина пики рамановского рассеяния, однако они имеют слабую интенсивность и могут быть вызваны мелкими кристаллитами оливина, формирующимися по границам кристалла. Дальнейшие исследования структурных особенностей кристаллов оливина планируется провести с использованием метода дифракции отраженных электронов (EBSD).

Работа выполнена при поддержке бюджетной темы лаборатории минералогии рудогенеза Института минералогии УрО РАН. Исследования рамановского рассеяния проведены в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А. Элементы-примеси в зональных оливинах металлургических шлаков бронзового века на Южном Урале // Минералогия. 2018. 4(1). С. 55-67.
2. Анкушев М.Н., Панкрушина Е.А., Михеева А.В. Рамановская спектроскопия зональных оливинов в древних металлургических шлаках Южного Урала // Уральская минералогическая школа. 2018. № 24. С. 13-18.
3. Kolesov B.A., Tanskaya J.V. Raman spectra and cation distribution in the lattice of olivines. Mater Res Bull. 1996;31(8):1035-1044. doi:10.1016/S0025-5408(96)00085-2
4. Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia) Krause R. & Koryakova L. N. (eds). - Bonn, 2013.